

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (us,ro)



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C22C 21/00, 21/12, C23C 30/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 92/13111 (43) Date de publication internationale: 6 août 1992 (06.08.92)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR92/00030 (22) Date de dépôt international: 15 janvier 1992 (15.01.92) (30) Données relatives à la priorité: 91/00549 18 janvier 1991 (18.01.91) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 15, quai Anatole-France, F-75700 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DUBOIS, Jean-Marie [FR/FR]; 8, rue du Dr.-Zivré, F-54340 Pompey (FR). PIANELLI, Antoine [FR/FR]; 30, rue de Vannes, F-54180 Heillecourt (FR). (74) Mandataires: SUEUR, Yvette etc. ; Cabinet Sueur & L'Helgoualch, 78, rue Carnot, F-95240 Corneilles-en-Parisis (FR).		(81) Etats désignés: AT (brevet européen), AU, BE (brevet européen), CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), MC (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US. Publiée Avec rapport de recherche internationale.
(54) Title: ALUMINIUM ALLOYS, SUBSTRATES COATED WITH SAME AND THEIR APPLICATIONS (54) Titre: ALLIAGES D'ALUMINIUM, LES SUBSTRATS REVETUS DE CES ALLIAGES ET LEURS APPLICATIONS (57) Abstract <p>Alloys, the essential constituent of which is aluminium, metal deposits using on said alloys, <u>substrates coated with same</u> and their application. The alloys of the present invention are characterized by having the following atomic composition (I): $Al_a Cu_b Co_{b'} (B, C)_c M_d N_e I_f$, $a + b + b' + c + d + e + f = 100$ number of atoms, $a \geq 50$, $0 \leq b < 14$, $0 \leq b' \leq 22$, $0 < b + b' \leq 30$, $0 \leq c \leq 5$, $8 \leq d \leq 30$, $0 \leq e \leq 4$, $f \leq 2$, M being one or more elements selected from Fe, Cr, Mn, Ni, Ru, Os, Mo, V, Mg, Zn, Pd; N being one or more elements selected from W, Ti, Zr, Hf, Rh, Nb, Ta, Y, Si, Ge, the rare earths; I being the impurities inevitably formed during processing; and in that they contain at least 30 % in mass of one or more quasicrystalline phases.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention concerne des alliages, dont le constituant essentiel est aluminium, les dépôts métalliques réalisés à partir de ces alliages, les substrats revêtus de ces alliages et les applications de ces alliages. Les alliages de la présente invention sont caractérisés en ce qu'ils présentent la composition atomique (I) suivante: $Al_a Cu_b Co_{b'} (B, C)_c M_d N_e I_f$, $a + b + b' + c + d + e + f = 100$ en nombre d'atomes, $a \geq 50$, $0 \leq b < 14$, $0 \leq b' \leq 22$, $0 < b + b' \leq 30$, $0 \leq c \leq 5$, $8 \leq d \leq 30$, $0 \leq e \leq 4$, $f \leq 2$, avec M représentant un ou plusieurs éléments choisis parmi Fe, Cr, Mn, Ni, Ru, Os, Mo, V, Mg, Zn, Pd; N représentant un ou plusieurs éléments choisis parmi W, Ti, Zr, Hf, Rh, Nb, Ta, Y, Si, Ge, les terres rares; I représentant les impuretés d'élaboration inévitables; et qu'ils contiennent au moins 30 % en masse d'une ou plusieurs phases quasicristallines.</p> <p style="margin-left: 100px;"><i>Al Cu M = Ti, Zr, Ta</i></p> <p style="margin-left: 100px;">(12b) 16, 17, 18, 19, 20, 21, 27, 28,</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FI	Finlande	ML	Mali
AU	Australie	FR	France	MN	Mongolie
BB	Barbade	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BE	Belgique	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BG	Bulgarie	GR	Grèce	NO	Norvège
BJ	Bénin	HU	Hongrie	PL	Pologne
BR	Brsil	IE	Irlande	RO	Roumanie
CA	Canada	IT	Italie	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	SD	Soudan
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CH	Suisse			SN	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	KR	République de Corée	SU	Union soviétique
CM	Cameroon	LI	Liechtenstein	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LK	Sri Lanka	TG	Togo
DE	Allemagne	LU	Luxembourg	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	MC	Monaco		
ES	Espagne	MG	Madagascar		

Alliages d'aluminium, les substrats revêtus de ces alliages et leurs applications

La présente invention concerne des alliages, dont le constituant essentiel est l'aluminium, les substrats revêtus de ces alliages et les applications de ces alliages, par exemple pour la constitution d'éléments de protection thermique.

Divers métaux ou alliages métalliques, par exemple les alliages d'aluminium, ont trouvé jusqu'ici de nombreuses applications en raison de leurs propriétés intéressantes et notamment leurs propriétés mécaniques, leur bonne conductibilité thermique, leur légèreté, leur faible coût. Ainsi, on connaît par exemple les ustensiles et appareils de cuisson, les paliers anti-friction, les châssis ou supports d'appareillage, diverses pièces obtenues par moulage.

anti-friction bearing
chassis or casting of supports

Toutefois la plupart de ces métaux ou alliages métalliques présentent des inconvénients pour certaines applications, liés à leur dureté et leur résistance à l'usure insuffisantes, et à leur faible résistance à la corrosion, en particulier en milieu alcalin.

Différentes tentatives ont été faites pour obtenir des alliages d'aluminium améliorés. Ainsi, le brevet européen 100287 décrit une famille d'alliages amorphes ou microcristallins présentant une dureté améliorée, utilisables comme éléments de renforcement d'autres matériaux ou pour l'obtention de revêtements superficiels améliorant la résistance à la corrosion ou à l'usure. Mais un grand nombre des alliages décrits dans ce brevet ne sont pas stables à des températures supérieures à 200°C, et lors d'un traitement thermique, notamment le traitement auquel ils sont soumis lors du dépôt sur un substrat, ils changent de structure : retour à l'état microcristallin lorsqu'il s'agit d'alliages essentiellement amorphes, grossissement des grains pour les alliages essentiellement microcristallins qui ont initialement une dimension de grains inférieure au micron. Ce changement de structure cristalline ou morphologique induit un changement des caractéristiques physiques du matériau qui affecte essentiellement sa

densité. Il en résulte l'apparition de micro-fissures, d'où une fragilité, qui nuisent à la stabilité mécanique des matériaux.

Une autre famille d'alliages a été décrite dans EP 356287. Ces alliages présentent des propriétés améliorées. Toutefois,
5 leur teneur en cuivre est relativement élevée.

La stabilité thermique est une propriété indispensable pour qu'un alliage puisse être utilisé comme barrière thermique.

Les barrières thermiques sont des assemblages d'un ou
10 plusieurs matériaux destinés à limiter le transfert thermique vers ou à partir de pièces et composants d'appareillages dans de nombreux dispositifs domestiques ou industriels. On peut citer par exemple l'utilisation de barrières thermiques dans les dispositifs de chauffage ou de cuisson, les fers à repasser
15 au niveau de la fixation de la partie chaude sur la carcasse et de l'isolation thermique; dans les automobiles, en plusieurs points tels que le turbocompresseur, le pot d'échappement, l'isolation de l'habitacle, etc.; dans l'aéronautique, par exemple sur la partie arrière des compresseurs et des réac-
20 teurs.

Les barrières thermiques sont quelquefois employées isolément sous la forme d'écran, mais très souvent elles sont directement associées à la source de chaleur ou à la partie à protéger pour des raisons de tenue mécanique. Ainsi, on utilise
25 des feuilles de mica, des plaques de céramique, etc..., dans les ustensiles électroménagers, en les adaptant par vissage ou collage, ou encore des feuilles de laine de verre agglomérée supportées par une tôle métallique. Un procédé particulièrement avantageux pour adjoindre une barrière thermique à une pièce, en particulier à une pièce métallique, consiste à déposer sur
30 un substrat le matériau constituant la barrière sous forme de couche d'épaisseur déterminée par une technique de projection thermique telle que la projection plasma par exemple.

Très souvent, il est recommandé d'associer la barrière
35 thermique à d'autres matériaux également déposés en couche par projection thermique. Ces autres matériaux peuvent être destinés à assurer la protection de la barrière vis-à-vis

d'agressions extérieures comme par exemple des chocs mécaniques, un milieu corrosif, etc... ou peuvent servir de sous-couche d'accrochage au substrat.

Le matériau le plus fréquemment utilisé dans l'aéronautique pour constituer des barrières thermiques est la zircone yttrée qui résiste à des températures très élevées. Le dépôt de zircone est réalisé par projection plasma selon une technique classique à partir de poudre du matériau. La zircone présente une faible diffusivité thermique ($\alpha = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$). Toutefois, elle présente une masse spécifique d relativement élevée, ce qui constitue un inconvénient pour certaines applications ; en outre, certaines de ses propriétés mécaniques, telles que la dureté, la résistance à l'usure et à l'abrasion sont faibles.

D'autres matériaux sont utilisés comme barrière thermique. On peut citer l'alumine qui présente une masse spécifique inférieure à celle de la zircone, une diffusivité et une chaleur spécifique supérieures à celles de la zircone, mais dont les propriétés mécaniques ne sont pas satisfaisantes. On peut également citer les aciers inoxydables et certains aciers réfractaires qui offrent des propriétés d'isolation thermique, mais qui présentent une masse spécifique élevée.

La présente invention a pour but de fournir une famille d'alliages ayant une dureté et une stabilité thermique élevées, une ductilité et une résistance à la corrosion améliorées.

La présente invention a ainsi pour objet une nouvelle famille d'alliages dont le constituant essentiel est l'aluminium.

L'invention a également pour objet les revêtements métalliques obtenus à partir de ces alliages.

Un autre objet de l'invention est constitué par les substrats revêtus par lesdits alliages.

Enfin, un autre objet est constitué par les applications desdits alliages.

Les alliages de la présente invention sont caractérisés en ce que :

- qu'ils présentent la composition atomique (I) suivante :



dans laquelle :

$$a + b + b' + c + d + e + f = 100 \text{ en nombre d'atomes}$$

$$a \geq 50$$

$$0 \leq b < 14$$

$$5 \quad 0 \leq b' \leq 22$$

$$0 < b + b' \leq 30$$

$$0 \leq c \leq 5$$

$$8 \leq d \leq 30$$

$$0 \leq e \leq 4$$

$$10 \quad f \leq 2$$

M représente un ou plusieurs éléments choisis parmi Fe, Cr, Mn, Ni, Ru, Os, Mo, V, Mg, Zn, Pd ;

N représente un ou plusieurs éléments choisis parmi W, Ti, Zr, Hf, Rh, Nb, Ta, Y, Si, Ge, les terres rares ;

15 I représente les impuretés d'élaboration inévitables ;
- et qu'ils contiennent au moins 30% en masse d'une ou plusieurs phases quasicristallines.

Dans le présent texte, l'expression "phase quasi-cristalline" englobe :

20 1) les phases présentant des symétries de rotation normalement incompatibles avec la symétrie de translation, c'est-à-dire des symétries d'axe de rotation d'ordre 5, 8, 10 et 12, ces symétries étant révélées par la diffraction du rayonnement. A titre d'exemple, on peut citer la phase icosaédrique I de
25 groupe ponctuel $\bar{m}\bar{3}\bar{5}$ (cf. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn, Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry, Physical Review Letters, Vol. 53, n° 20, 1984, pages 1951-1953) et la phase décagonale D de
30 groupe ponctuel 10/mmm (cf. L. Bendersky, Quasicrystal with One Dimensional Translational Symmetry and a Tenfold Rotation Axis, Physical Review Letters, Vol. 55, n° 14, 1985, pages 1461-1463). Le diagramme de diffraction des rayons X d'une phase décagonale vraie a été publié dans "Diffraction approach to the structure of decagonal quasicrystals, J.M. Dubois, C. Janot, J.
35 Pannetier, A. Pianelli, Physics Letters A 117-8 (1986) 421-427".

2) les phases approximantes ou composés approximants qui sont des cristaux vrais dans la mesure où leur structure cristallographique reste compatible avec la symétrie de translation, mais qui présentent, dans le cliché de diffraction d'électrons, des figures de diffraction dont la symétrie est proche des axes de rotation 5, 8, 10 ou 12. Certaines d'entre ces phases approximantes avaient été identifiées dans des composés de l'art antérieur. D'autres ont été mises en évidence dans certains alliages de la présente invention.

Parmi ces phases, on peut citer à titre d'exemple la phase orthorhombique O_1 , caractéristique d'un alliage de l'art antérieur ayant la composition atomique $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$, dont les paramètres de maille sont : $a_0^{(1)} = 2,366$, $b_0^{(1)} = 1,267$, $c_0^{(1)} = 3,252$ en nanomètres. Cette phase orthorhombique O_1 est dite approximante de la phase décagonale. Elle en est d'ailleurs si proche qu'il n'est pas possible de distinguer son diagramme de diffraction des rayons X de celui de la phase décagonale.

On peut également citer la phase rhomboédrique de paramètres $a_R = 3,208$ nm, $\alpha = 36^\circ$, présente dans les alliages de composition voisine de $Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$ en nombre d'atomes (M. Audier et P. Guyot, Microcrystalline AlFeCu Phase of Pseudo Icosahedral Symmetry, in Quasicrystals, eds. M.V. Jaric et S. Lundqvist, World Scientific, Singapore, 1989).

Cette phase est une phase approximante de la phase icosaédrique.

On peut aussi citer des phases O_2 et O_3 orthorhombiques de paramètres respectifs $a_0^{(2)} = 3,83$; $b_0^{(2)} = 0,41$; $c_0^{(2)} = 5,26$ et $a_0^{(3)} = 3,25$; $b_0^{(3)} = 0,41$; $c_0^{(3)} = 9,8$ en nanomètres présentes dans un alliage de composition $Al_{63}Cu_{17,5}Co_{17,5}Si_2$ en nombre d'atomes ou encore la phase orthorhombique O_4 de paramètres $a_0^{(4)} = 1,46$; $b_0^{(4)} = 1,23$; $c_0^{(4)} = 1,24$ en nanomètres qui se forme dans l'alliage de composition $Al_{63}Cu_8Fe_{12}Cr_{12}$ en nombre d'atomes de la présente invention. Les approximants orthorhombiques sont décrits par exemple dans C. Dong, J.M. Dubois, J. Materials Science, 26 (1991), 1647.

On peut encore citer une phase C, de structure cubique, très souvent observée en coexistence avec les phases approxi-

5 mantes ou quasicristallines vraies. Cette phase qui se forme dans certains alliages Al-Cu-Fe et Al-Cu-Fe-Cr, consiste en une surstructure, par effet d'ordre chimique des éléments d'alliage par rapport aux sites d'aluminium, d'une phase de structure type Cs-Cl et de paramètre de réseau $a_1 = 0,297$ nm.

Un diagramme de diffraction de cette phase cubique a été publié (C. Dong, J.M. Dubois, M. de Boissieu, C. Janot ; Neutron diffraction study of the peritectic growth of the $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ icosahedral quasicrystal; J. Phys. Condensed Matter, 10 2 (1990), 6339-6360) pour un échantillon de phase cubique pure et de composition $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ en nombre d'atomes.

On peut aussi citer une phase H de structure hexagonale qui dérive directement de la phase C comme le démontrent les relations d'épitaxie observées par microscopie électronique 15 entre cristaux des phases C et H et les relations simples qui relient les paramètres des réseaux cristallins, à savoir $a_H = 3\sqrt{2} a_1 / \sqrt{3}$ (à 4,5% près) et $c_H = 3\sqrt{3} a_1 / 2$ (à 2,5% près). Cette phase est isotype d'une phase hexagonale, notée $\Phi AlMn$, découverte dans des alliages Al-Mn contenant 40% en poids de Mn 20 [M.A. Taylor, Intermetallic phases in the Aluminium-Manganese Binary System, Acta Metallurgica 8 (1960) 256].

La phase cubique, ses surstructures et les phases qui en dérivent, constituent une classe de phases approximantes des phases quasicristallines de compositions voisines.

25 Parmi les alliages de la présente invention, on peut citer ceux, désignés ci-après par (II), qui présentent la composition atomique (I) précitée dans laquelle $0 \leq b \leq 5$, $0 < b' \leq 22$ et /ou $0 < c \leq 5$, et M représente Mn + Fe + Cr ou Fe + Cr. Ces alliages (II) sont plus particulièrement destinés aux revê- 30 tements d'ustensiles de cuisson.

Une autre famille particulièrement intéressante, désignée ci-après par (III), présente la composition atomique (I) précitée dans laquelle $15 < d \leq 30$ et M représente au moins Fe + Cr, avec un rapport atomique Fe/Cr < 2 .

35 Ces alliages (III) présentent une résistance à l'oxydation particulièrement élevée.

En outre, parmi les alliages (III) on peut distinguer une famille d'alliages (IV) particulièrement résistant à la corrosion:

- en milieu faiblement acide ($5 \leq \text{pH} < 7$) si $b > 6$,
5 $b' < 7$ et $e \geq 0$ avec N choisi parmi Ti, Zr, Rh et Nb,
- en milieu fortement alcalin (jusqu'à $\text{pH} = 14$) si
10 $b \leq 2$, $b' > 7$ et $e \geq 0$.

Une autre famille d'alliages (V) intéressants par le fait qu'ils offrent une résistance améliorée à la croissance de grain jusqu'à 700°C présente la composition des alliages (I)
10 avec $0 < e \leq 1$, N étant choisi parmi W, Ti, Zr, Rh, Nb, Hf et Ta.

Une autre famille d'alliages (VI), ayant une dureté améliorée, présente la composition des alliages (I), avec $b < 5$
15 et $b' \geq 5$, de préférence $b < 2$ et $b' > 7$.

Enfin, les alliages (VII) ayant la composition (I) et qui présentent une ductilité améliorée sont ceux pour lesquels $c > 0$, de préférence $0 < c \leq 1$, et/ou $7 \leq b' \leq 14$.

Les alliages de la présente invention se distinguent des
20 alliages de l'art antérieur, et notamment de ceux de EP 356 287 par leur teneur en cuivre plus faible, voire nulle. Les alliages sont, de ce fait, moins sensibles à la corrosion en milieu acide. En outre, la faible teneur en cuivre est plus favorable à l'obtention d'une ductilité améliorée par addition
25 d'autres éléments tels que B ou C. Dans les alliages de la présente invention, le cuivre peut être remplacé en tout ou partie par le cobalt. Ces alliages sont alors particulièrement intéressants en ce qui concerne la dureté, la ductilité et la résistance à la corrosion tant en milieu alcalin qu'en milieu
30 acide dans la gamme des pH intermédiaires ($5 \leq \text{pH} \leq 7$). La conjugaison de ces différentes propriétés offre aux alliages de la présente invention un large éventail d'applications.

Les alliages de la présente invention peuvent par exemple être utilisés comme revêtement de surface anti-usure ou de
35 surface de référence ou pour la réalisation de joints métal-métal ou métal-céramique. Ils conviennent également pour toutes les utilisations impliquant un contact alimentaire.

Les alliages de l'invention, de préférence ceux du groupe (VII), peuvent aussi être utilisés pour les surfaces anti-choc.

Pour des applications électriques ou électrotechniques, ou pour le chauffage haute fréquence, on utilisera de préférence
5 les alliages selon l'invention des groupes (III) et (V).

Pour réaliser des surfaces résistant à l'oxydation, on utilisera de préférence les alliages du groupe (III), alors que ceux des groupes (III) et (IV) conviennent particulièrement bien pour les surfaces résistant à la corrosion.

10 Les alliages des groupes (III), (IV) et (VII) sont particulièrement adaptés à la réalisation de surfaces anti-cavitation ou anti-érosion.

Les matériaux de la présente invention, et plus particulièrement ceux du groupe (V), peuvent être utilisés pour constituer des éléments de protection thermique d'un substrat, sous
15 forme de barrière thermique ou sous forme de sous-couche d'accrochage pour des barrières thermiques constituées par des matériaux conventionnels. Ils présentent de bonnes propriétés d'isolation thermique, de bonnes propriétés mécaniques, une
20 faible masse spécifique, une bonne résistance à la corrosion, surtout à l'oxydation, et une grande facilité de mise en oeuvre.

Les matériaux de la présente invention, utilisables pour la réalisation d'éléments de protection thermique selon la
25 présente invention présentent des valeurs de diffusivité thermique α voisines de $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ qui sont très comparables à la diffusivité thermique de la zircone. Compte-tenu de la plus faible masse spécifique d de ces matériaux, la conductibilité thermique $\lambda = \alpha d C_p$ au voisinage de la température ambiante ne
30 présente pas de différence significative par rapport à celle de la zircone. Les alliages quasicristallins de la présente invention sont donc des substituts indiqués au remplacement de nombreux matériaux de barrière thermique, et en particulier de la zircone, par rapport à laquelle ils présentent des avantages
35 de faible masse spécifique, d'excellentes propriétés mécaniques en ce qui concerne la dureté, la résistance améliorée à l'usure, à l'abrasion, à la rayure, ainsi qu'à la corrosion.

La diffusivité des matériaux constituant les éléments de protection thermique de la présente invention est réduite lorsque la porosité des matériaux augmente. La porosité d'un alliage quasi-cristallin peut être augmentée par un traitement thermique approprié.

Les matériaux constituant les éléments de protection thermique de la présente invention peuvent contenir une faible proportion de particules conductrices de la chaleur, par exemple des cristaux d'aluminium métallique. La conduction thermique du matériau sera dominée par les propriétés de conduction de la matrice tant que les particules ne coalescent pas, c'est-à-dire tant que leur proportion volumique reste en-dessous du seuil de percolation. Pour des particules approximativement sphériques et ayant un rayon faiblement distribué, ce seuil se situe aux environs de 20%. Cette condition implique que le matériau constituant l'élément de protection thermique contienne au moins 80% en volume de phases quasi-cristallines telles que définies ci-dessus. De préférence, on utilise donc des matériaux contenant au moins 80% de phase quasi-cristalline, pour leur application comme barrière thermique.

Aux températures inférieures à environ 700°C, les éléments de protection thermique peuvent être utilisés comme barrières thermiques. De telles conditions de température correspondent à la plupart des applications domestiques ou dans le domaine de l'automobile. En outre, ils ont une grande aptitude à résister aux contraintes dues à la dilatation du support et leur coefficient de dilatation est intermédiaire entre celui des alliages métalliques et celui des oxydes isolants. De préférence, pour les températures supérieures à environ 600°C, les alliages quasicristallins constituant les barrières thermiques peuvent contenir des éléments stabilisants choisis parmi W, Zr, Ti, Rh, Nb, Hf et Ta. La teneur en élément stabilisant est inférieure ou égale à 2% en nombre d'atomes.

Les barrières thermiques de la présente invention peuvent être des barrières multi-couches présentant une alternance de couches de matériaux bons conducteurs de la chaleur et de couches de matériaux mauvais conducteurs qui sont des alliages

quasi-cristallins. De telles structures constituent par exemple des barrières thermiques abradables.

Pour les applications dans lesquelles les températures atteignent des valeurs supérieures à environ 600°C, les éléments de protection thermique de la présente invention peuvent être utilisés comme sous-couche d'accrochage pour une couche servant de barrière thermique et constituée par un matériau de l'art antérieur tel que la zircone. Dans ces domaines de température, les matériaux constituant les éléments de protection thermique de la présente invention deviennent superplastiques. Ils correspondent donc bien aux conditions d'emploi requises pour la réalisation d'une sous-couche d'accrochage tout en étant capables de participer eux-mêmes à l'isolation du substrat. Ainsi, les éléments de protection thermique de la présente invention peuvent être utilisés jusqu'à quelques dizaines de degrés du point de fusion du matériau qui les constitue. Cette limite se situe aux environs de 950°C à 1200°C selon la composition.

Les alliages selon l'invention peuvent être obtenus par les procédés d'élaboration métallurgique classiques, c'est-à-dire qui comportent une phase de refroidissement lent (soit $\Delta T/t$ inférieur à quelques centaines de degrés). Par exemple, des lingots peuvent être obtenus par fusion des éléments métalliques séparés ou de préalliages dans un creuset en graphite brasqué sous une couverture de gaz protecteur (argon, azote), de flux de couverture d'usage classique en métallurgie d'élaboration, ou dans un creuset maintenu sous vide. Il est possible aussi d'utiliser des creusets en céramique réfractaire ou en cuivre refroidi avec un chauffage par courant haute fréquence.

La préparation des poudres nécessaires au procédé de métallisation peut s'effectuer par exemple par broyage mécanique ou par atomisation de l'alliage liquide dans un jet d'argon selon une technique classique. Les opérations d'élaboration de l'alliage et d'atomisation peuvent s'effectuer en séquence sans requérir la coulée de lingots intermédiaires. Les alliages ainsi élaborés peuvent être déposés sous forme mince, généralement jusqu'à quelques dizaines de micromètres, mais également

sous forme épaisse, pouvant atteindre plusieurs millimètres, par toute technique de métallisation, dont celles qui ont déjà été citées.

Les alliages de la présente invention peuvent être
5 utilisés sous forme de revêtement superficiel par dépôt à partir d'un lingot pré-élaboré, ou de lingots des éléments séparés, pris comme cibles dans un réacteur de pulvérisation cathodique, ou encore par dépôt de phase vapeur produite par la fusion sous vide du matériau massif. D'autres méthodes, par
10 exemple celles qui mettent en oeuvre le frittage de poudre agglomérée, peuvent également être utilisées. Les revêtements peuvent également être obtenus par projection thermique, par exemple à l'aide d'un chalumeau oxy-gaz, d'un chalumeau super-sonique ou d'une torche à plasma. La technique de projection
15 thermique est particulièrement intéressante pour l'élaboration d'éléments de protection thermique.

La présente invention sera expliquée plus en détail par référence aux exemples non limitatifs suivants.

Les alliages obtenus ont été caractérisés à l'état brut
20 d'élaboration par leur diagramme de diffraction des rayons X avec une longueur d'onde $\lambda = 0,17889$ nm (anticathode de cobalt), complété lorsqu'il y a lieu par des diagrammes de diffraction d'électron enregistrés sur un microscope électronique Jeol 200 CX.

25 Certains alliages ont été soumis à des maintiens en température sous vide secondaire ou à l'air afin d'évaluer leur stabilité thermique et leur aptitude à résister à l'oxydation. La morphologie des phases et la taille de grain obtenues à l'état brut d'élaboration ont été analysées par micrographie
30 optique à l'aide d'un microscope Olympus.

La dureté des alliages a été déterminée à l'aide du duros-
mètre WOLPERT V-Testor 2 sous charges de 30 et 400 grammes.

Une estimation de la ductilité de certains alliages a été
obtenue en mesurant la longueur des fissures formées à partir
35 des angles de l'empreinte sous charge de 400 grammes. Une valeur moyenne de cette longueur, ainsi que de la dureté, a été évaluée à partir d'au moins 10 empreintes différentes réparties

sur l'échantillon. Une autre estimation de la ductilité repose sur l'amplitude de la déformation réalisée avant rupture lors d'un essai de compression appliqué à une éprouvette cylindrique de 4,8 mm de diamètre et 10 mm de hauteur usinée avec des faces
5 parfaitement parallèles perpendiculairement à l'axe du cylindre. Une machine de traction/compression de marque INSTRON a été employée.

Enfin, le coefficient de frottement d'une bille en acier 100C6 sur un substrat revêtu d'un alliage de la présente invention a été mesuré à l'aide d'un testeur tribologique de
10 type pion/disque et de marque CSEM.

La résistivité électrique des échantillons a été mesurée à la température ambiante sur des éprouvettes cylindriques de 20 mm de longueur et de 4,8 mm de diamètre. La méthode classique
15 dite en 4 points a été utilisée, avec un courant de mesure constant de 10 mA. La tension aux bornes des électrodes intérieures a été mesurée avec un nanovoltmètre de grande précision. Une mesure a été effectuée en fonction de la température à l'aide d'un four spécifiquement adapté.

20 Les températures de fusion de quelques alliages ont été déterminées au chauffage avec une vitesse de 5°C/mn par Analyse Thermique Différentielle sur un appareil SETARAM 2000C.

La structure cristallographique des alliages a été définie par analyse de leur diagramme de diffraction des rayons X et de
25 leurs diagrammes de diffraction des électrons.

Exemple 1

Elaboration des alliages quasicristallins

Une série d'alliages a été élaborée par fusion des éléments purs dans un champ haute fréquence sous atmosphère
30 d'argon dans un creuset en cuivre refroidi. La masse totale ainsi élaborée était comprise entre 50 g et 100 g d'alliage. La température de fusion, qui dépend de la composition de l'alliage, a toujours été trouvée dans l'intervalle de température situé entre 950 et 1200°C. Pendant le maintien en fusion de
35 l'alliage, une éprouvette cylindrique pleine de 10 mm \pm 0,5 mm de diamètre et de quelques centimètres de hauteur a été formée par aspiration du métal liquide dans un tube de quartz. La

vitesse de refroidissement de cet échantillon était voisine de 250°C par seconde. Cet échantillon a été ensuite découpé avec une scie diamantée pour façonner les éprouvettes de métallographie et de dureté utilisées dans les exemples ci-après. Une partie de l'éprouvette a été fragmentée pour les essais de stabilité thermique et une fraction broyée en poudre pour l'analyse par diffraction des rayons X de chaque alliage. Un montage analogue a été utilisé pour obtenir les échantillons cylindriques de 4,8 mm de diamètre destinés à la résistivité électrique. La vitesse de refroidissement de l'éprouvette était alors proche de 1000°C par seconde.

Le tableau 1 ci-dessous donne la teneur en phase quasicristalline des alliages selon l'invention obtenus, ainsi que la température de fusion de certains d'entre eux.

Les diagrammes de diffraction des rayons X et les diagrammes de diffraction électronique ont été enregistrés pour les alliages quasicristallins cités dans le tableau 1. Leur étude a permis de déterminer la nature cristallographique des phases présentes. C'est ainsi que, par exemple, les alliages n° 2, 5, 7, 8, 9, 19, 22 présentent majoritairement la phase O₁ et l'alliage 1 majoritairement la phase C. L'alliage 3 contient majoritairement de la phase H. L'alliage 6 est constitué essentiellement par la phase H, ainsi que d'une faible fraction de phase C. Les autres alliages contiennent des proportions variables de phases C, O₁, O₃, O₄ (et H pour 23).

TABLEAU 1

N° alliage	Composition	% en masse de phase quasicrist.	T de fusion de l'alliage
1	Al ₆₄ Cu ₁₂ Fe ₆ Cr ₆ Ni ₈ Co ₄	>90	-
2	Al ₇₀ Cu ₉ Fe _{10,5} Cr _{10,5}	>95	1040
3	Al ₇₀ Co ₁₀ Fe ₁₃ Cr ₇	>95	1180
4	Al ₆₉ Cu ₄ Fe ₁₀ Cr ₇ Mn ₁₀	≥50	
5	Al ₆₈ Cu ₈ Fe ₁₂ Cr ₁₂	≥80	1080
6	Al ₆₅ Co ₁₈ Cr ₈ Fe ₈	>95	1165
7	Al ₇₂ Cu ₄ Co ₄ Fe ₁₀ Cr ₁₀	≥60	
8	Al ₇₅ Cu ₅ Fe ₁₀ Cr ₁₀	≥80	1030
9	Al _{71,4} Cu _{4,5} Fe ₁₂ Cr ₁₂ B _{0,1}	≥50	

TABLEAU 1 (suite)

Drawn

N° alliage	Composition	% en masse de phase quasicrist.	T de fusion de l'alliage
10	Al ₇₃ Cu _{4,3} Co _{1,4} Fe ₁₁ Cr _{8,5} Ti _{0,7} Si ₁	≥40	
11	Al _{74,6} Cu ₄ Fe ₁₄ Cr ₇ Co ₃	≥30	
12	Al ₇₅ Cu ₉ Co ₁₆	≥80	
13	Al ₇₅ Cu ₉ Mn ₁₆	≥60	
14	Al ₇₅ Cu ₉ Fe ₁₆	≥80	
15	Al _{77,7} Cu _{0,8} Fe ₉ Mn ₆ Cr ₆ B _{0,5}	≥50	1060
16	Al ₇₄ Cu ₂ Co ₆ Fe ₈ Cr ₈ Ni ₂	≥70	1090
17	Al ₇₄ Cu _{2,5} Fe ₁₂ Cr ₁₂ B _{0,5}	>90	
18	Al _{69,3} Cu _{9,2} Fe _{10,6} Cr _{10,6} B _{0,3}	>90	
19	Al _{67,3} Cu _{8,9} Fe _{10,2} Cr _{10,3} B _{3,3}	>90	
20	Al _{62,2} Cu _{9,2} Fe _{10,6} Cr _{10,6} Zr _{0,3}	≥80	
21	Al _{68,1} Cu _{9,1} Fe _{10,4} Cr _{10,4} Zr ₂	≥30	1080
22	Al _{69,3} Cu _{9,2} Fe _{10,5} Cr _{10,6} Nb _{0,4}	≥80	1100
23	Al _{66,8} Cu ₁ Co ₄ Mn ₆ Fe ₁₂ Cr ₁₀ B _{0,2}	≥60	
24	Al _{69,8} Cu ₁ Co ₇ Fe ₁₂ Cr ₁₀ B _{0,2}	≥40	
25	Al _{69,8} Cu ₃ Co ₅ Fe ₁₂ Cr ₁₀ B _{0,2}	≥40	1090
26	Al _{69,8} Co ₈ Fe ₁₂ Cr ₁₀ B _{0,2}	≥50	
27	Al _{66,8} Co _{4,5} Mn _{6,5} Fe ₁₂ Cr ₁₀ B _{0,2}	≥50	
28	Al _{69,5} Cu ₉ Fe _{10,5} Cr _{10,5} Hf _{0,5}	≥95	
29	Al _{69,5} Cu ₉ Fe _{10,5} Cr _{10,5} Ta _{0,5}	>95	
30	Al _{69,5} Cu ₉ Fe _{10,5} Cr _{10,5} W _{0,5}	>95	
31	Al _{69,5} Co ₁₀ Fe ₁₃ Cr ₇ Hf _{0,5}	>95	
32	Al _{69,5} Co ₁₀ Fe ₁₃ Cr ₇ Ta _{0,5}	>95	1155
33	Al _{69,5} Co ₁₀ Fe ₁₃ Cr ₇ W _{0,5}	>95	
34	Al ₆₇ Cu ₉ Fe _{10,5} Cr _{10,5} Si ₃	>95	
35	Al _{63,5} Cu _{8,5} Fe ₁₀ Cr ₁₀ Si _{2,5} B _{5,5}	>90	
36	Al ₆₂ Co ₁₆ Fe ₈ Cr ₈ Mn ₁ Ni ₁ Hf ₄	>90	
37	Al ₆₂ Co ₁₆ Fe ₈ Cr ₈ Mn ₁ Ni ₁ Nb ₄	>70	
38	Al ₆₆ Co ₁₄ Ni ₁₄ Mn ₂ Hf ₄	>60	
47	Al ₇₀ Co ₁₅ Ni ₁₅	>95	

Exemple 25 Elaboration d'un alliage quasicristallin en grande quantité

Un bain de cent (100) kilogrammes d'un alliage produisant une fraction en masse de plus de 95% de phase quasicristalline a été élaboré. La composition nominale de l'alliage était Al₆₇Cu_{9,5}Fe₁₂Cr_{11,5} en nombre d'atomes (alliage 39). Cette compo-

tion a été réalisée à partir de composants métalliques industriels, à savoir de l'aluminium A5, un alliage Cu-Al-Fe contenant 19,5% Al en poids, 58,5% Cu en poids et 21,5% Fe en poids. Ces éléments et alliages ont été introduits à froid dans un creuset en graphite brasqué à l'alumine. Leur fusion a été réalisée sous un flux de couverture qui a été maintenu jusqu'à la fin de l'opération. Un générateur de courant haute fréquence de 125 kW a été utilisé. Après fusion de cette charge et homogénéisation de sa température à 1140°C, du fer pur en barreaux de 8 mm de diamètre puis des briquettes Al-Cr contenant 74% en poids de Chrome et 14% en poids de fondant ont été ajoutés pour atteindre la composition nominale de l'alliage. Après homogénéisation, il a été procédé à la coulée en lingotières de 2 kg de la totalité de la fusion. Deux prélèvements, respectivement au milieu de la coulée et à la fin ont été analysés par voie humide et ont donné deux compositions très voisines de $\text{Al}_{66,8}\text{Cu}_{9,4}\text{Fe}_{12,2}\text{Cr}_{11,5}\text{Mn}_{0,1}$ en nombre d'atomes. Le taux d'impuretés, carbone et soufre, a été trouvé inférieur à 0,1% at. L'examen par diffraction des rayons X de plusieurs prélèvements de lingots, réduits en poudre, montre des diagrammes de diffraction correspondant à une phase O_1 , approximante de la phase décagonale vraie.

La chaleur spécifique de l'alliage a été déterminée dans la plage de températures 20-80°C avec un calorimètre à balayage SETARAM. La diffusivité thermique d'une pastille de cet alliage de 15 mm d'épaisseur et 32 mm de diamètre a été déduite de la courbe température/temps mesurée sur une face de la pastille sachant que la face opposée, préalablement noircie, a été irradiée par un éclair laser de puissance et de forme calibrées. La conductivité thermique est déduite des deux précédentes mesures, connaissant la masse spécifique de l'alliage qui a été mesurée par la méthode d'Archimède par immersion dans du phtalate de butyle maintenu à 30°C ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) et trouvée égale à 4,02 g/cm³.

Exemple 3 ComparatifElaboration d'alliages de l'art antérieur

A titre de comparaison, une série d'alliages connus de l'art antérieur a été élaborée selon le procédé de l'exemple 1. Ces compositions sont rassemblées dans le tableau 2 ci-dessous. Les alliages contenaient au plus 30% en masse de phase quasicristalline, à l'exception de celui dont la teneur atomique en cuivre était supérieure à 18 %.

TABLEAU 2

N° alliage	Composition	% en masse de phase quasicristalline
40	Al _{65,5} Cu _{18,5} Fe ₈ Cr ₈	>95
41	Al ₈₅ Fe ₁₅	<10
42	Al ₈₅ Cr ₁₅	≤30
43	Al ₈₅ Cu ₁₅	0
44	Al ₈₅ Mo ₁₅	0
45	Al ₉₅ Cu ₃ Fe ₂	0
46	Al ₉₀ Cu ₅ Fe ₅	0

Exemple 4Stabilité thermique

La stabilité thermique de quelques alliages de la présente invention a été évaluée. Les alliages sélectionnés ont été soumis à des maintiens à différentes températures pendant des durées allant de quelques heures à plusieurs dizaines d'heures. Des fragments extraits par cassure des lingots élaborés selon l'exemple 1 ont été placés dans des ampoules de quartz scellées sous vide secondaire. Le volume de ces fragments était de l'ordre de 0,25 cm³. Les ampoules ont été placées dans un four préalablement chauffé à la température du traitement. A la fin du traitement, elles ont été refroidies sous vide jusqu'à la température ambiante par convection naturelle dans l'air ou à une vitesse contrôlée. Les fragments ont ensuite été broyés pour examen par diffraction des rayons X. Des examens par diffraction des électrons ont également été effectués. Les

conditions expérimentales des traitements thermiques sont résumées dans le tableau 3 ci-dessous.

TABLEAU 3

N° traitement	N° alliage	Température de maintien	Durée du maintien en heures	Refroidissement dans l'air ou vitesse de refroidissement
T2	2	950°C	5	air
T3	5	800°C	6	0,5°C/mn
T4	5	950°C	5	5°C/mn
T5	7	800°C	30	0,5°C/mn
T6	8	950°C	5	5°C/mn
T7	9	800°C	6	0,5°C/mn

L'évolution structurale des alliages en cours de traitement isotherme du présent exemple a été appréciée par comparaison avec les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés respectivement avant et après le traitement thermique. Il est remarquable de constater que ces diagrammes ne présentent pas de modification majeure ni dans le nombre de raies de diffraction ni dans leurs intensités relatives. On remarque toutefois un affinement des raies de diffraction qui est dû au phénomène bien connu du grossissement de grain à haute température.

Les alliages de la présente invention sont stables thermiquement en ce sens que leur structure, telle qu'elle est caractérisée par les figures de diffraction appropriées, n'évolue pas de façon essentielle au cours de traitements thermiques isothermes à des températures pouvant atteindre la température de fusion des alliages. En d'autres termes, la fraction massique de phase quasicristalline présente à l'état brut d'élaboration ne diminue pas au cours de maintiens en température.

Exemple 5

Résistance à l'oxydation

Des échantillons en fragments identiques à ceux décrits dans l'exemple 4 ont été soumis à des traitements thermiques

dans un four ouvert à l'air, dans des conditions résumées dans le tableau 4 ci-dessous.

TABLEAU 4

N° traitement	N° alliage	Température de maintien	Durée du maintien
T9	2	400°C	75 heures
T10	23	500°C	24 heures
T11	28	500°C	24 heures
T12	29	500°C	24 heures
T13	30	500°C	24 heures
T14	31	500°C	24 heures
T15	32	500°C	24 heures
T16	33	500°C	24 heures

5 La comparaison entre les diagrammes de diffraction des échantillons avant traitement et ceux enregistrés à la fin des traitements thermiques à l'air montre que les échantillons n'ont subi aucune altération. Plus précisément, aucune trace de grossissement de grain n'est décelable à partir des largeurs de raies de diffraction qui sont restées identiques à celles des diagrammes caractéristiques de l'état brut d'élaboration.

Exemple 6

Morphologie et taille de grain

15 Les alliages de la présente invention, élaborés selon la méthode de l'exemple 1, sont des matériaux polycristallins dont la morphologie a été étudiée par microscopie optique selon une technique de métallographie classique. Pour cela, les pastilles de 10 mm de diamètre (élaborées selon la méthode de l'exemple 1) ont été finement polies puis attaquées par un réactif métallographique approprié. Les images métallographiques ont été photographiées avec un microscope optique Olympus, travaillant en lumière blanche. La taille de grain observée est comprise entre quelques micromètres et quelques dizaines de micromètres.

25 La même méthode de caractérisation a été appliquée aux échantillons traités à l'air dans le domaine de température 400°C à 500°C comme décrit dans le tableau 4 de l'exemple pré-

cédent. Sur les images métallographiques ainsi obtenues, on a constaté que les alliages n'ont pas subi de grossissement de grain à la fin de ces traitements thermiques. Il en résulte que la morphologie polycristalline de ces matériaux, qui détermine de nombreuses propriétés thermomécaniques, notamment la dureté macroscopique (HV_{400}), les coefficients de frottement, la limite élastique, la résilience, n'est pas sensible à des maintiens en température pouvant atteindre au moins 500°C pendant au moins plusieurs dizaines d'heures, y compris en présence d'air.

10

Exemple 7

Dureté et ductilité à la température ambiante

Les duretés Vickers des alliages de la présente invention et de certains alliages de l'art antérieur ont été mesurées à la température ambiante sur des fragments d'alliages élaborés selon le procédé de l'exemple 1, enrobés dans une résine pour usage métallographique, puis finement polis. Deux charges du microduromètre, respectivement de 30g et 400g, ont été employées. Les résultats sont donnés dans le tableau 5 ci-dessous.

20 Les duretés Vickers observées pour les alliages de la présente invention sont particulièrement élevées par comparaison avec les duretés Vickers sous charge de 400 grammes relevées pour les alliages de l'art antérieur élaborés comme dans l'exemple 3 (échantillon 41 à 46).

25 La présence de cobalt dans les alliages de la présente invention accroît singulièrement les duretés observées puisque certaines valeurs dépassent $HV_{400} = 800$.

En général, la ductilité des alliages présentant une dureté élevée est relativement faible. Toutefois, on constate de façon surprenante que les alliages de la présente invention contenant du cobalt présente une ductilité plus élevée. Pour les alliages de la présente invention ne contenant pas de cobalt, il est possible d'améliorer la ductilité grâce à des additions, par exemple de bore ou de carbone. Pour évaluer simplement l'effet de telles additions sur la ductilité de certains alliages, la longueur moyenne des fissures qui se forment à partir des angles des empreintes Vickers sous charge

de 400 grammes a été mesurée. Cette longueur est d'autant plus faible que l'alliage est plus ductile. Quelques résultats sont reportés dans le tableau 5.

5

TABLEAU 5

N° alliage	HV _{30g}	HV _{400g}	Longueur moyenne de fissure (μm)
2	530	650	54
3	655	840	20
4	670	700	
5	540	540	
6		845	46
7	700	770	46
8	430	620	
9	450	660	
15	360	660	
16	610	775	90
17	570	620	
18	520	660	33
19	460	690	
20	560	680	
22	540	730	
23	650	795	
24	610	715	
25	550	775	
26		825	39
28	510	700	37
29	410	710	43
30	510	690	40
31	580	830	40
32	520	830	55
33	530	820	41
41		210	
42		340	
43		170	
44		310	
45		110	
46		170	

En outre, un essai de compression a été réalisé avec l'alliage 2 de l'exemple 1, qui ne contient pas de bore, et l'alliage 19, modifié par addition de 3,3% atomique de bore. L'essai a été conduit à la température ambiante, sous charge croissante, sur des éprouvettes cylindriques de diamètre 4,8 mm et de 10 mm de hauteur. Les faces du cylindre, sur lesquelles s'applique la charge ont été très soigneusement usinées de

sorte à être parfaitement parallèles entre elles et perpendiculaires à l'axe du cylindre. D'après les courbes déformation - contrainte de compression qui ont été enregistrées en cours de déformation d'éprouvettes des alliages 2 et 19 (tels qu'élaborés selon la méthode de l'exemple 1), on a constaté que l'addition du bore double la déformation obtenue à la rupture, qui atteint 2% environ, et la limite à la rupture, qui dépasse 1000 MPa.

Exemple 8

10 Résistivité électrique à la température ambiante

Des mesures de résistivité ont été effectuées pour des alliages selon l'invention, et, à titre comparatif, pour des compositions de l'art antérieur. Dans tous les cas, des éprouvettes cylindriques préparées selon le mode opératoire de l'exemple 1 ont été utilisées.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 6 ci-dessous.

Les compositions 41 à 46 et 40 sont des alliages de l'art antérieur, les autres sont des alliages selon l'invention.

20 Les compositions de l'art antérieur présentent une résistivité électrique à la température ambiante qui est comprise entre quelques $\mu\Omega$ cm et quelques dizaines de $\mu\Omega$ cm. On note toutefois une exception avec l'alliage 42 de composition $\text{Al}_{85}\text{Cr}_{15}$ en nombre d'atomes qui possède une résistivité de 25 300 $\mu\Omega$ cm. Cette valeur est à rapprocher de la présence d'un taux de phase quasicristalline assez proche, quoique inférieur, de 30% en masse. Cet état est cependant métastable et n'a été réalisé que grâce à la vitesse de refroidissement élevée qui caractérise le mode d'élaboration des présentes éprouvettes.

TABLEAU 6

N° alliage	Fraction massique de phase quasicristalline	Résistivité électrique à la température ambiante en $\mu\Omega\text{cm}$
41	<10	22
42	<30	300
43	0	4
44	0	32
45	0	6
46	0	11
40	>95	230
2	>95	575
3	>95	520
4	>50	590
7	>60	395
8	>80	380
16	>70	370
17	>90	530
23	>60	330
24	>40	420
25	>40	460

Les valeurs caractéristiques de la résistivité électrique des alliages de la présente invention sont comprises entre 300 et 600 $\mu\Omega\text{ cm}$. Des valeurs aussi élevées destinent les alliages quasicristallins de la présente invention à toute application où cette propriété doit être mise à profit, comme par exemple le chauffage par effet Joule, les résistances à forte dissipation calorifique, le couplage électromagnétique, éventuellement haute fréquence.

De plus, un alliage représentatif de la famille (III) possède un faible coefficient de température de la résistivité électrique ($1/\rho \, d\rho/dT$). On a mesuré la variation relative de la résistivité électrique avec la température d'une éprouvette de l'alliage 2. Cette éprouvette a été préparée à partir d'un ruban de 0,1 mm d'épaisseur et de 1,2 mm de largeur élaboré par trempe de l'alliage liquide sur un tambour de cuivre dont la surface défilait à une vitesse de 12 m/s (technique, dite du melt spinning). Le lingot porté à l'état liquide avait été élaboré selon la méthode de l'exemple 1. L'éprouvette a été chauffée à vitesse constante de 5°C/mn et maintenue en contact avec quatre fils de platine selon la méthode de mesure dite en

quatre points. L'écart entre électrodes de potentiel était de 20 mm et la mesure de potentiel effectuée avec un nanovoltmètre de précision. Un courant constant de 10 mA circulait dans l'éprouvette au travers des deux autres électrodes. Le dispositif de mesure a été maintenu sous flux d'argon protecteur dans un four approprié. On a constaté que la variation de résistance est linéaire, ce qui démontre qu'aucune transformation de l'échantillon n'intervient durant la mesure ni durant le cycle de chauffage suivant, en confirmation de la grande stabilité thermique des alliages (exemple 4). Le coefficient de température déduit de la courbe $(1/\rho(20^{\circ}\text{C}))(\rho(T)-\rho(20^{\circ}\text{C}))/\Delta T$ est de -3.10^{-4} . Cette valeur faible distingue l'alliage pour les applications où il est préférable de conserver les caractéristiques du matériau à l'intérieur d'une fourchette étroite en fonction de la température, comme par exemple le chauffage par induction électromagnétique.

Exemple 9

Résistance à la corrosion

La dissolution de certains alliages de la présente invention dans différents milieux a été mesurée ainsi que celle d'un alliage de l'art antérieur.

Les échantillons testés sont :

- alliage n° 40 de l'art antérieur à 18,5 % de Cu
- alliage n° 2 de l'invention à 9 % de Cu
- 25 - alliage n° 3 de l'invention à 10 % de Co, 0 % de Cu
- alliage n° 6 de l'invention à 18 % de Co, 0 % de Cu.

Pour mesurer le taux de dissolution, une éprouvette de 10 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur, élaborée selon le mode opératoire de l'exemple 1, a été immergée pendant 30 h dans une solution corrosive, à différentes températures. La solution a été agitée pendant toute la durée de l'immersion et maintenue à température par un bain thermostaté. Après 30 heures, on a déterminé la perte de poids de chaque éprouvette.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 7 ci-dessous. Les grandeurs données représentent la perte de poids de l'échantillon en $\text{gm} \cdot 2\text{h}^{-1}$. N.D. signifie "non détecté".

TABLEAU 7

Milieu Echantillon	HNO ₃ 10% pH=5		HNO ₃ 20% pH=4		NaOH pure	KOH pure
	20°C	35°C	20°C	70°C	20°C	20°C
n° 40	30	25	35	230		
n° 2	N.D	N.D	7	45		
n° 3					N.D	N.D
n° 6					N.D	N.D

Il est bien connu que l'addition de cuivre diminue la
 5 résistance à la corrosion des alliages d'aluminium (chap.7 de
 Aluminium, Vol.I, ed. K.R. Van Horn, American Society for
 Metals). En milieu acide dilué, par exemple, les alliages
 d'aluminium présentent un taux de dissolution élevé qui diminue
 habituellement avec l'augmentation de la teneur en acide. A
 10 proximité de la concentration 100% d'acide, ce taux de dissolu-
 tion augmente à nouveau très fortement. A l'inverse, du côté
 alcalin, la tenue des alliages d'aluminium est satisfaisante
 jusqu'à ce que le pH s'élève au-dessus de pH=12. Le film passiv-
 vant d'alumine qui les protège peut alors passer en solution et
 15 les alliages d'aluminium sont habituellement très peu résis-
 tants à la corrosion en milieu fortement alcalin.

Les essais ci-dessus montrent que la présente invention
 fournit des alliages qui présentent une excellente résistance à
 la corrosion en milieu acide (n° 2, ayant une teneur en Cu
 20 supérieure à 5% atomique), ou en milieu fortement alcalin (n° 3
 et 6, ayant une teneur en cobalt supérieure à 5% atomique).

Ainsi, les alliages quasicristallins de la présente inven-
 tion réunissent plusieurs propriétés qui les désignent tout
 particulièrement pour de nombreuses applications à l'état de
 25 revêtements superficiels : grande dureté, ductilité faible mais
 non négligeable, stabilité thermique, forte résistance à la
 corrosion. L'exemple suivant montrera que ces alliages conser-
 vent ces propriétés après leur mise en oeuvre comme revêtement
 superficiel. Ils présentent alors un coefficient de frottement

25

remarquablement faible qui enrichit la palette des propriétés intéressantes déjà mentionnées.

Exemple 10Mise en oeuvre d'un alliage de la présente invention pour la
5 réalisation d'un dépôt superficiel

Un lingot de deux kilogrammes de l'alliage élaboré selon l'exemple 2 a été réduit en poudre par broyage à l'aide d'un broyeur à galets concentriques en acier carburé. La poudre ainsi obtenue a été tamisée de sorte à ne retenir que la frac-
10 tion de grains dont la taille était comprise entre 25 μm au minimum et 80 μm au maximum. Un dépôt de 0,5 mm d'épaisseur a alors été réalisé par projection de cette poudre sur une plaque en acier doux préalablement sablée. Cette projection s'est effectuée par l'intermédiaire d'un chalumeau à flamme Metco
15 alimenté par un mélange dosé à 63% d'hydrogène et 27% d'oxygène. L'opération s'est déroulée sous atmosphère protectrice d'azote hydrogéné à 30% de façon à prévenir toute oxydation de l'échantillon. Après élimination de la rugosité superficielle par polissage mécanique, un examen par diffraction des rayons X
20 a révélé que l'alliage déposé était constitué d'au moins 95% de phase icosaédrique. L'éprouvette, constituée du substrat en acier muni de son revêtement quasicristallin, a été ensuite divisée en deux parties par tronçonnage et l'une de ces parties a été soumise à un traitement thermique à 500°C sous air comme
25 indiqué dans l'exemple 4. Une étude du diagramme de diffraction des rayons X effectué sur l'échantillon traité ne révèle aucune modification majeure de la structure après 28 heures de maintien et confirme la très forte stabilité thermique de l'alliage, y compris à la suite de l'opération de métallisation
30 de surface. Le tableau 8 ci-après résume les résultats des mesures de dureté effectuées, comme dans l'exemple 7, avant et après traitement thermique. La valeur mesurée sur le lingot avant réduction en poudre est également donnée.

26

TABLEAU 8

	Lingot brut d'élaboration (exemple 2)	Dépôt avant traitement	Dépôt après traitement 28h 500°C air
Dureté Vickers H _V 30 H _V 400	640 550	525 510	610
Coefficient frottement bille Brinell 100C6 $\mu = F_t(N) / F_n (=5N)$	-	0,26 - 0,30	0,23 - 0,25

En outre, le coefficient de frottement d'une bille
 5 Brinell, en acier à outils 100C6, sur le dépôt du présent
 exemple, a été mesuré à l'aide d'un testeur tribologique du
 type pion-disque de marque CSEM. Une force normale $F_n = 5N$ a
 été appliquée sur le frotteur normalement au plan du dépôt. La
 force de résistance au déplacement du frotteur F_t (N), mesurée
 10 (en newtons) tangentielllement au déplacement, donne le coeffi-
 cient de frottement $\mu = F_t(N) / F_n$, sous force normale
 constante, qui est reporté dans le tableau 8. Il est à noter
 que les valeurs du tableau 8 sont comparables, voire sensible-
 ment meilleures que les valeurs retenues pour d'autres maté-
 15 riaux employés dans les applications tribologiques.

Exemple 11Diffusivité thermique à température ambiante.

La diffusivité thermique α , la masse spécifique d et la
 chaleur spécifique C_p ont été déterminées au voisinage de la
 20 température ambiante pour plusieurs échantillons préparés selon
 l'exemple 1 et un échantillon préparé selon l'exemple 2. Les
 échantillons élaborés selon la méthode de l'exemple 1 sont des
 pastilles de 10 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur. L'échan-
 tillon de l'exemple 2 est une pastille de 32 mm de diamètre et
 25 de 15 mm d'épaisseur.

Les faces opposées de chaque pastille ont été polies méca-
 niquement sous eau en prenant un grand soin à garantir leur
 parallélisme. L'état structural des éprouvettes a été déterminé
 par diffraction des rayons X et par microscopie électronique.
 30 Tous les échantillons sélectionnés contenaient au moins 90% en

volume de phase quasicristalline selon la définition donnée ci-dessus.

La conductivité thermique est donnée par le produit $\lambda = \alpha d C_p$.

La diffusivité thermique α a été déterminée à l'aide d'un
5 dispositif de laboratoire associant la méthode du flash laser à
un détecteur semi-conducteur Hg-Cd-Te. Le laser a été utilisé
pour fournir des impulsions de puissance entre 20 J et 30 J
d'une durée de $5 \cdot 10^{-4}$ s, pour chauffer la face frontale de
l'éprouvette et le thermomètre semi-conducteur servait à
10 détecter la réponse thermique sur la face opposée de l'éprou-
vette. La diffusivité thermique a été déduite des expériences
selon la méthode décrite dans "A. Degiovanni, High Temp. - High
Pressure, 17 (1985) 683.

La chaleur spécifique de l'alliage a été déterminée dans
15 la plage de températures 20-80°C avec un calorimètre à balayage
SETARAM.

La conductivité thermique λ est déduite des deux précé-
dentes mesures, connaissant la masse spécifique de l'alliage
qui a été mesurée par la méthode d'Archimède par immersion dans
20 du phtalate de butyle maintenu à 30°C ($\pm 0,1^\circ\text{C}$).

Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 9. Ce
tableau contient, à titre de comparaison, les valeurs concer-
nant quelques matériaux de l'art antérieur (échantillons 5 à
13), dont certains sont connus comme barrière thermique
25 (échantillons 5 à 8).

Dans le tableau 9, les sigles de la dernière colonne ont
la signification donnée précédemment.

TABLEAU 9

N° al.	Composition	α $\text{m}^2\text{s}^{-1}\cdot 10^6$	d kg m^{-3}	C_p $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\lambda = \alpha d C_p$ $\text{W kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	% en masse de phase quasicr.
2	$\text{Al}_{70}\text{Cu}_9\text{Fe}_{10,5}\text{Cr}_{10,5}$	0,75	3940	620	1,8	>95 O/D
3	$\text{Al}_{70}\text{Co}_{10}\text{Fe}_{13}\text{Cr}_7$	1,55	400	625	3,9	>95 C/H
4	$\text{Al}_{69}\text{Cu}_4\text{Fe}_{10}\text{Cr}_7\text{Mn}_{10}$	0,75				≥ 50 O/D
6	$\text{Al}_{65}\text{Co}_{18}\text{Cr}_8\text{Fe}_8$	1,5				>95 C/H
7	$\text{Al}_{72}\text{Cu}_4\text{Co}_4\text{Fe}_{10}\text{Cr}_{10}$	1,10	3950	675	2,9	>90 O/D
8	$\text{Al}_{75}\text{Cu}_5\text{Fe}_{10}\text{Cr}_{10}$	1,65	3800	670	4,2	>90 O/D
9	$\text{Al}_{71,4}\text{Cu}_{4,5}\text{Fe}_{12}\text{Cr}_{12}\text{B}_{0,1}$	0,85				>95 O/D
15	$\text{Al}_{77,7}\text{Cu}_{0,8}\text{Fe}_9\text{Mn}_6\text{Cr}_6\text{B}_{0,5}$	1,4		680		>90 O/D
28	$\text{Al}_{69,5}\text{Cu}_9\text{Fe}_{10,5}\text{Cr}_{10,5}\text{Hf}_{0,5}$	1,35				>90 O/D
30	$\text{Al}_{69,5}\text{Cu}_9\text{Fe}_{10,5}\text{Cr}_{10,5}\text{W}_{0,5}$	0,93	3980			>95 O/D
31	$\text{Al}_{69,5}\text{Co}_{10}\text{Fe}_{13}\text{Cr}_7\text{Hf}_{0,5}$	1,0				>95 C/H
33	$\text{Al}_{69,5}\text{Co}_{10}\text{Fe}_{13}\text{Cr}_7\text{W}_{0,5}$	1,25				>90 C/H
34	$\text{Al}_{67}\text{Cu}_9\text{Fe}_{10,5}\text{Cr}_{10,5}\text{Si}_3$	0,80	4000	630	2,0	>95 O/D
35	$\text{Al}_{63,5}\text{Cu}_{8,5}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_{10}\text{Si}_{2,5}\text{B}_{5,5}$	1,10	4100	670	3,0	>90 O/D
36	$\text{Al}_{62}\text{Co}_{16}\text{Fe}_8\text{Cr}_8\text{Mn}_1\text{Ni}_1\text{Hf}_4$	1,35	4870			>90 C/H
37	$\text{Al}_{62}\text{Co}_{16}\text{Fe}_8\text{Cr}_8\text{Mn}_1\text{Ni}_1\text{Nb}_4$	2,0	4690			>70 C/H
38	$\text{Al}_{66}\text{Co}_{14}\text{Ni}_{14}\text{Mn}_2\text{Hf}_4$	2,3	4830			>60 D
39	$\text{Al}_{67}\text{Cu}_9,5\text{Fe}_{12}\text{Cr}_{11,5}$	1,015	4020	600	2,45	>95 O
47	$\text{Al}_{70}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}$	1,55	4100	600		>95 D
50	Al fcc	90-100	2700	900	230	
60	Al_2O_3	8,5	3800	1050	34	
70	acier inoxydable	4	7850	480	15	
80	$\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 8%	0,8	5700	400	2	
90	Al_6Mn	5,4				
100	$\text{Al}_{13}\text{Si}_4\text{Cr}_{14}$	7,4				
110	$\text{Al}_5\text{Ti}_2\text{Cu}$	7,0				
120	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$	6,2				
130	Al_2Cu	14-17				

Ces résultats font apparaître que, à température ambiante, la conductivité thermique des alliages quasicristallins constituant les éléments de protection de la présente invention est considérablement inférieure à celle des matériaux métalliques (aluminium métal ou Al_2Cu quadratique), donnés à titre de comparaison. Elle est inférieure de deux ordres de grandeur à

celle de l'aluminium et d'un ordre de grandeur à celle de l'acier inoxydable considéré habituellement comme un bon isolant thermique. En outre, elle est inférieure à celle de l'alumine et tout-à-fait comparable à celle de la zircone dopée par Y_2O_3 , considéré comme l'archétype des isolants thermiques dans l'industrie.

A titre de comparaison, la diffusivité thermique des alliages 90, 100, 110, 120 et 130 a été déterminée. Ces alliages, qui forment des composés définis de l'aluminium, présentent des compositions voisines de celles des alliages quasi-cristallins utilisables pour les éléments de protection de la présente invention. Toutefois, ils ne présentent pas la structure quasi-cristalline définie ci-dessus. Dans tous les cas, leur diffusivité thermique est supérieure à $5.10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, c'est-à-dire bien supérieure à celle des alliages retenus pour la présente invention.

Exemple 12

Diffusivité thermique en fonction de la température

Les valeurs de α ont été relevées en fonction de la température jusqu'à 900°C .

La mesure de la diffusivité thermique a été effectuée selon la méthode de l'exemple 11. Chaque éprouvette a été placée sous flux d'argon purifié au centre d'un four chauffé par effet Joule ; la vitesse de montée en température, programmée par ordinateur, variait linéairement à raison de $5^\circ\text{C}/\text{mn}$. Tous les échantillons conformes à la présente invention présentent une augmentation approximativement linéaire de α avec la température. La valeur de α déterminée à 700°C est proche du double de celle qui est mesurée à la température ambiante. De même, la chaleur spécifique augmente avec la température et atteint de 800 à 900 J/kgK à 700°C . La masse spécifique diminue de l'ordre de 1 à 2% comme l'indiquent des mesures de dilatation thermique ou de diffraction des neutrons. Par conséquent, la conductivité thermique reste inférieure à 12 W/mK , c'est-à-dire à la conductivité thermique des aciers inoxydables qui sont utilisés pour certaines applications d'isolation thermique.

Les figures 1, 2 et 3 représentent respectivement l'évolution de α en fonction de la température pour les alliages 28, 31 et 33. Les mesures enregistrées lors du chauffage sont représentées par des carrés noirs, celles enregistrées lors du refroidissement par des carrés blancs.

Exemple 13

La variation de la dilatation thermique de l'alliage 2 a été mesurée. La courbe de dilatation thermique fait apparaître que le coefficient de dilatation dépend très peu de la température et vaut $9.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, valeur proche de celles des aciers inoxydables.

Exemple 14

Le comportement superplastique de certains alliages susceptibles de constituer les éléments de protection thermique de la présente invention a été étudié. Des éprouvettes cylindriques de 4 mm de diamètre et de 10 mm de longueur, à faces rigoureusement parallèles, ont été réalisés selon la même méthode que celles de l'exemple 1 avec les alliages 34 et 35. Ces éprouvettes ont été soumises à des essais mécaniques en compression sur une machine INSTROM. Des essais ont été effectués jusqu'à une charge de 250 MPa, à une vitesse de déplacement de la poutre de 50 $\mu\text{m}/\text{min}$, la température étant maintenue constante entre 600 et 850°C. Les deux alliages manifestent un comportement superplastique dès 600°C.

Exemple 15

Elaboration d'éléments de protection thermique selon l'invention et selon l'art antérieur.

Une première série d'éprouvettes a été réalisée. Le substrat était un cylindre massif de cuivre ayant un diamètre de 30 mm et une hauteur de 80 mm et le revêtement a été appliqué à la torche à plasma selon une technique classique. L'éprouvette C0 est le cylindre de cuivre non revêtu. L'éprouvette C1 a été revêtue sur toute sa surface d'une couche de 1 mm d'épaisseur de l'alliage 2 et l'éprouvette C2 a été revêtue d'une couche de 2 mm d'épaisseur de l'alliage 2. L'éprouvette C5 comporte une couche de l'alliage 2 constituant l'élément de protection thermique de la présente invention

31

servant de couche d'accrochage et une couche de zircone yttrée. Les éprouvettes C3 et C4 servant de comparaison comportent respectivement une couche de zircone yttrée et une couche d'alumine. Une autre série d'éprouvettes a été réalisée avec, comme support, un tube d'acier inoxydable ayant une longueur de 50 cm, un diamètre de 40 mm, une épaisseur de paroi de 1 mm (éprouvettes A0 à A2). Dans chaque cas, le tube support est revêtu à l'une de ses extrémités sur une longueur de 30 cm. Dans ce dernier cas, les dépôts ont été effectués au chalumeau oxy-gaz. Le tableau 10 ci-dessous donne la nature et l'épaisseur des couches pour les différentes éprouvettes. La précision sur les épaisseurs finales des dépôts était de $\pm 0,3$ mm. Toutes les éprouvettes ont été munies de thermocouples Chromel - Alumel à très faible inertie. La figure 4 représente une éprouvette du type cylindre de cuivre 1 comportant un revêtement 2 et munie d'un thermocouple central 3 et d'un thermocouple latéral 4, les deux étant insérés jusqu'à la moitié de la longueur du cylindre. La figure 5 représente un tube creux 5 dans lequel on fait passer un flux d'air chaud 6 et qui est muni de trois thermocouples désignés respectivement par T1, T2 et T3, les deux premiers étant à l'intérieur du tube et placés respectivement au début de la zone revêtue et à la fin de la zone revêtue, et le troisième étant sur la surface externe du revêtement.

25

Exemple 16Utilisation des éléments de protection comme protection par rapport à une flamme.

Les éprouvettes C0, C1, C2, C3, C4 et C5 ont été placées sur leur base sur une brique réfractaire. Des impulsions de chaleur successives d'une durée de 10 s ont été appliquées à chaque éprouvette à intervalle de 60 s et la réponse des thermocouples a été enregistrée. Ces impulsions ont été produites par la flamme d'un chalumeau, placé à distance constante de l'éprouvette et orientée face au thermocouple proche de la surface. Le débit des gaz de combustion a été soigneusement contrôlé et maintenu constant durant toute l'expérience. Deux séries d'expériences ont été menées : l'une avec des éprou-

vettes initialement à 20°C et l'autre avec des éprouvettes initialement à 650°C.

Les éprouvettes C0 à C5 permettent de définir trois paramètres qui résument les résultats de l'expérience, à savoir la différence maximale P de température entre les deux thermocouples, $\Delta T/\Delta t$ la vitesse de montée en température du thermocouple latéral 4 durant l'impulsion et l'incrément de température ΔT réalisé au centre de l'éprouvette (thermocouple 3). Ces données figurent dans le tableau 10. On a constaté que la couche de zircone de l'éprouvette C3 ne résistait pas à plus de trois impulsions et était fissurée dès la première impulsion. L'échantillon C2 n'a commencé à se fissurer qu'à la sixième impulsion et l'échantillon C1 a résisté à plus de 50 impulsions. Ces résultats font apparaître que les éléments de protection de la présente invention, utilisés comme barrière thermique, présentent des performances au moins équivalentes à celles de la zircone.

Exemple 17

Utilisation des éléments de protection selon l'invention comme sous-couche de barrière thermique.

Dans l'éprouvette C5, l'élément de protection thermique de la présente invention constitue une sous-couche. On a constaté que la couche de zircone de l'éprouvette C3 ne résistait pas à plus de trois impulsions de chaleur et était fissurée dès la première impulsion. Pour l'éprouvette C5, soumise également à une série d'impulsions thermiques, la température de surface du dépôt de zircone, mesurée par un troisième thermocouple placé en contact avec le dépôt à la fin des essais, s'est stabilisée à 1200°C. L'expérience a porté sur 50 impulsions et l'éprouvette C5 a résisté sans dommage apparent, bien que le coefficient de dilatation du cuivre soit proche du double de celui de l'alliage quasi-cristallin, ce qui impliquerait d'importantes contraintes de cisaillement à l'interface substrat/dépôt, si le matériau de sous-couche ne devenait pas plastique. Les éléments de protection thermique de la présente invention sont donc bien adaptés à la réalisation de sous-couches d'accrochage, en particulier pour des barrières thermiques.

TABLEAU 10

	matériau de revêtement	20 - 100°C			650 - 550°C		
		ΔT	$\Delta T/\Delta t$	P	ΔT	$\Delta T/\Delta t$	P
		$\pm 0,5^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C/s}$	$\pm 0,5^\circ\text{C}$	$\pm 0,5^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C/s}$	$\pm 0,5^\circ\text{C}$
		$^\circ\text{C}$		$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$		$^\circ\text{C}$
C0	néant	27	2,85	5,4	22	2,3	<1
C1	Al ₇₀ Cu ₉ Fe _{10,5} Cr _{10,5} 1 mm	24	2,8	3,8	11	1,1	6
C2	Al ₇₀ Cu ₉ Fe _{10,5} Cr _{10,5} 2 mm	18	1,3	0	25	0,3	4,7
C5	Al ₇₀ Cu ₉ Fe _{10,5} Cr _{10,5} 0,5 mm ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ 8% 1 mm	23	2,6	4,2	13	1,2	2,5
C3	zircone yttrée 1 mm	24	2,75	4,7	14	1,5	2,3
C4	alumine 1 mm	27	2,7	6,5	25	3,0	8,2
A0	néant	-	-	-	-	-	-
A1	Al ₆₅ Co ₁₈ Cr ₈ Fe ₈ 1,5 mm	-	-	-	-	-	-
A2	Al ₇₀ Cu ₉ Fe _{10,5} Cr _{10,5} 1,5 mm	-	-	-	-	-	-

EXEMPLE 18

Application d'un élément de protection thermique de la présente invention à l'isolation d'un réacteur.

- 5 Les éprouvettes A0, A1 et A2 ont été utilisées pour évaluer l'aptitude des alliages de l'invention à isoler thermiquement un dispositif. Les éprouvettes étaient munies chacune de 3 thermocouples T1, T2 et T3 tels que représentés sur la figure 5. Un courant d'air chaud à débit constant a été envoyé à
- 10 travers le tube en acier inoxydable constituant le substrat de chaque éprouvette. La température de l'air à l'entrée, mesurée à l'aide du thermocouple T1, était de $300 \pm 2^\circ\text{C}$. La température de surface, mesurée à l'aide du thermocouple T3, a été enregistrée en fonction du temps à partir de la mise en route du géné-
- 15 rateur d'air chaud. Le thermocouple T2 a permis de vérifier que les conditions transitoires d'établissement du flux d'air chaud étaient identiques pour toutes les mesures.
- Les figures 6 et 7 représentent l'évolution de la température du surface de chacun des éprouvettes A0, A1 et A2 en fonction
- 20 du temps. La température de surface de l'éprouvette A0 (sans revêtement) dépasse à l'équilibre celle de l'éprouvette A2 de

34

35°C environ et celle de l'éprouvette A1 de 27°C. Les éléments de protection thermique de la présente invention donnent des résultats intéressants en ce qui concerne l'isolation thermique.

REVENDICATIONS

1. Alliages dont le constituant essentiel est l'aluminium caractérisés en ce que :

- ils présentent la composition atomique suivante :



$a + b + b' + c + d + e + f = 100$ en nombre d'atomes

$a \geq 50$

$0 \leq b < 14$

$0 \leq b' \leq 22$

10 $0 < b + b' \leq 30$

$0 \leq c \leq 5$

$8 \leq d \leq 30$

$0 \leq e \leq 4$

$f \leq 2$

15 M représente un ou plusieurs éléments choisis parmi Fe, Cr, Mn, Ni, Ru, Os, Mo, V, Mg, Zn, Pd ;

N représente un ou plusieurs éléments choisis parmi W, Ti, Zr, Hf, Rh, Nb, Ta, Y, Si, Ge, les terres rares ;

I représente les impuretés d'élaboration inévitables ;

20 - et ils contiennent au moins 30% en masse d'une ou plusieurs phases quasicristallines.

2. Alliages selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils présentent la composition atomique (I) avec $0 \leq b < 5$, $0 \leq b' \leq 22$ et/ou $0 < c \leq 5$, M représentant Mn + Fe + Cr ou

25 Fe + Cr.

3. Alliages selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils présentent la composition atomique (I) avec $15 < d \leq 30$, M représentant au moins Fe + Cr, avec un rapport atomique Fe/Cr < 2 .

30 4. Alliages selon la revendication 3, caractérisés en ce que $b > 6$, $b' < 7$ et $e > 0$ et N est choisi parmi Ti, Zr, Rh et Nb.

5. Alliages selon la revendication 3, caractérisés en ce que $b \leq 2$, $b' > 7$ et $e \geq 0$.

35 6. Alliages selon la revendication 1, caractérisés en ce que $0 < e \leq 1$, N étant choisi parmi W, Ti, Zr, Rh, Nb, Hf et Ta.

7. Alliages selon la revendication 1, caractérisés en ce que $b < 5$ et $b' \geq 5$.

8. Alliages selon la revendication 7, caractérisés en ce que $b < 2$ et $b' > 7$.

5 9. Alliages selon la revendication 1, caractérisés en ce que $0 < c \leq 1$ et/ou $7 \leq b' \leq 14$.

10. Alliages selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus sous forme de pièce massive.

10 11. Alliages selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus sous forme de dépôt sur un substrat.

12. Substrats revêtus par un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

15 13. Application d'un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, à l'élaboration de surfaces anti-usure et/ou anti-frottement, de surfaces anti-choc, de surfaces de référence, de surfaces anti-cavitation ou anti-érosion, de surface résistant à l'oxydation ou à la corrosion.

20 14. Application d'un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, à l'élaboration de joints métal-métal ou de joints métal-céramique.

25 15. Application d'un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, au revêtement d'ustensiles pour contact alimentaire.

16. Applications électrotechniques des alliages selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

17. Application selon la revendication 16 à la réalisation d'éléments de chauffage par induction électromagnétique.

30 18. Application d'un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, à la réalisation d'éléments de protection thermique d'un substrat.

35 19. Application selon la revendication 18, caractérisée en ce que l'élément de protection thermique est constitué par un matériau quasicristallin constitué essentiellement par ledit alliage, déposé sur le substrat.

20. Application selon la revendication 19, caractérisée en ce que ledit matériau quasicristallin est déposé sur le substrat par projection thermique:

21. Application selon la revendication 18, caractérisée en ce que ledit matériau quasicristallin comporte au moins 80% en volume d'au moins une phase quasi-cristalline.

22. Application selon la revendication 18, caractérisée en ce que ledit matériau quasicristallin présente une porosité supérieure à 10%.

23. Application selon la revendication 18, caractérisée en ce que l'élément de protection thermique constitue une barrière thermique à des températures inférieures à 800°C.

24. Application selon la revendication 23, caractérisée en ce que ledit matériau quasicristallin contient en outre des éléments stabilisants à une teneur inférieure à 2 % en nombre d'atomes, choisis parmi W, Zr, Ti, Rh, Nb, Hf et Ta.

25. Application selon la revendication 18, caractérisée en ce que l'élément de protection thermique est utilisé sous forme d'une couche intermédiaire d'accrochage entre un support et une barrière thermique, la température de surface de ladite barrière pouvant éventuellement dépasser 800°C.

26. Application selon la revendication 25, caractérisée en ce que l'élément de protection thermique est constitué par une alternance de couches de matériau quasi-cristallin et de couches de matériaux bons conducteurs de la chaleur.

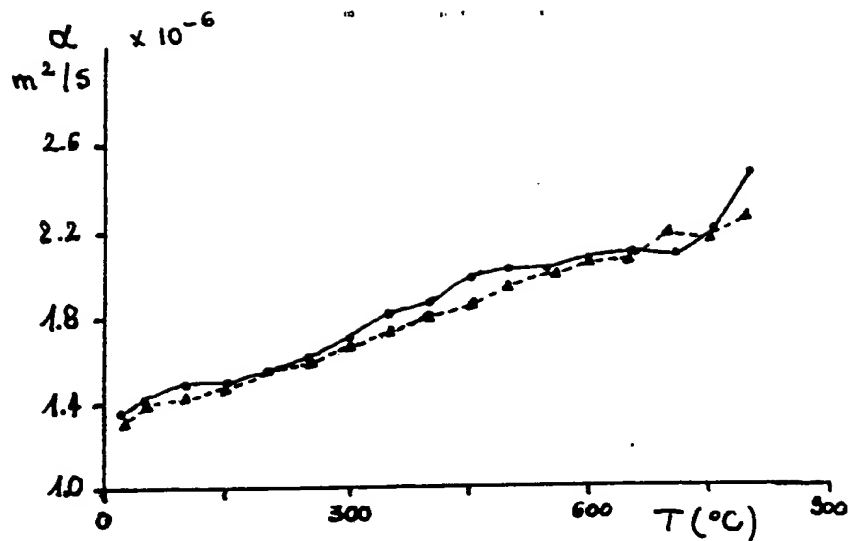


fig. 1

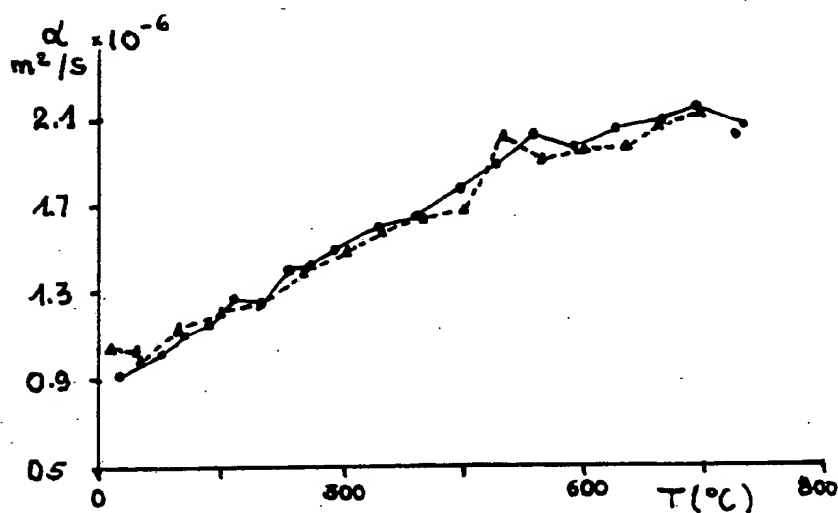


fig. 2

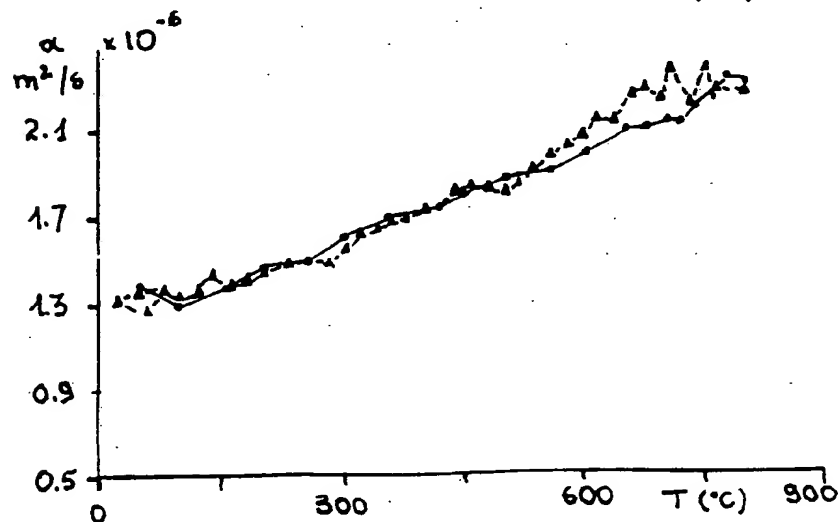


fig. 3

2/2

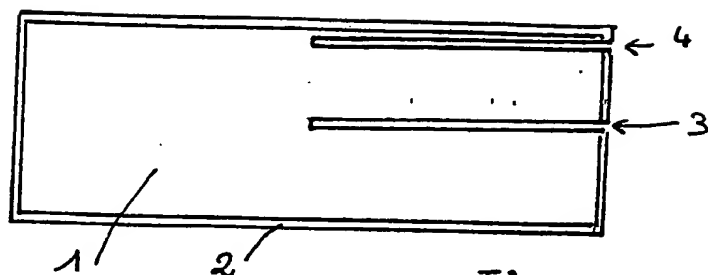


fig. 4

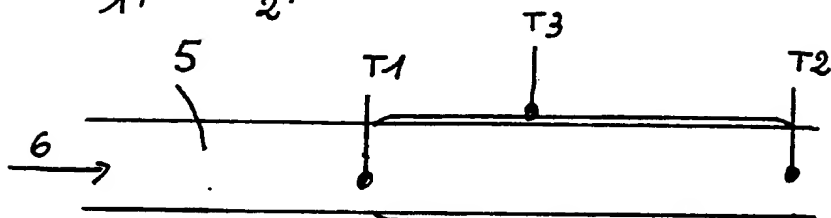


fig. 5

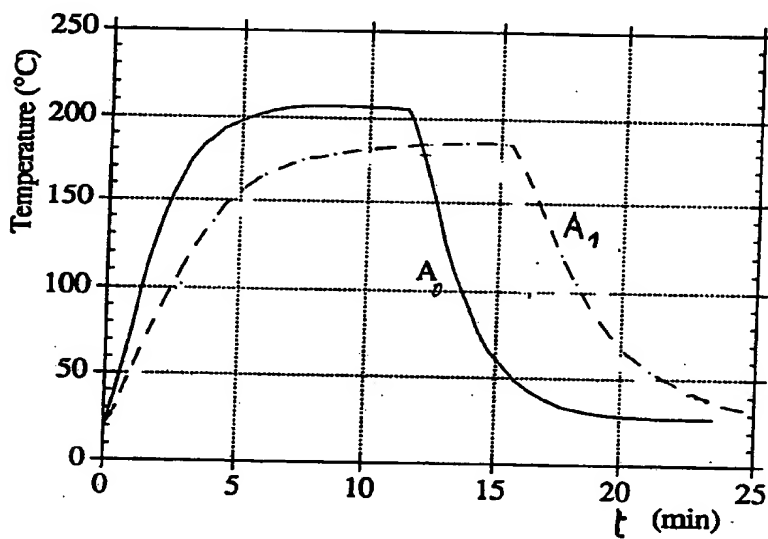


fig. 6

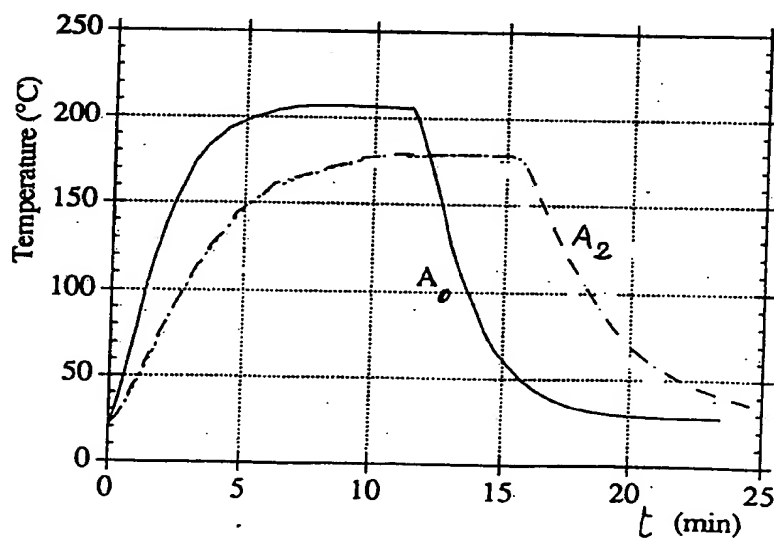


fig. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No **PCT/FR 92/00030**

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <div style="text-align: center; font-family: monospace; font-size: 1.2em;">Int. Cl.⁵ C 22 C 21/12; C 22 C 21/12; C 23 C 30/00</div>																	
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: center; font-size: 0.8em;">Minimum Documentation Searched ⁷</div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 25%; padding: 5px;">Classification System</td> <td style="padding: 5px;">Classification Symbols</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int. Cl.⁵</td> <td style="padding: 5px;">C22C; C23C</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; font-size: 0.8em; margin-top: 5px;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸</div>			Classification System	Classification Symbols	Int. Cl. ⁵	C22C; C23C											
Classification System	Classification Symbols																
Int. Cl. ⁵	C22C; C23C																
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; font-size: 0.8em;">Category ¹⁰</th> <th style="width: 70%; font-size: 0.8em;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 20%; font-size: 0.8em;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">EP, A, 0356287 (CNRS) 28 February 1990, (cited in the application) see claims 1-4,12 --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1,2, 11-13</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">JOURNAL CANADIEN DE PHYSIQUE, vol. 67, No. 5, May 1989, pages 463 - 467; D.W. LANTHER ET AL.: 'ON THE QUESTION OF STABILITY AND DISORDER IN THE ICOSAHEDRAL ALUMINIUM - TRANSITION METAL ALLOYS' see page 465, column 2, line 28 - page 466, column 1, line 29; table 1 --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-3</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">PHYSICAL REVIEW, B. CONDENSED MATTER, vol. 37, No. 11, 15 April 1988, NEW YORK US pages 6525 - 6528; C. BERGER ET AL: 'EXPERIMENTAL EVIDENCE FOR THE EXISTENCE OF ENHANCED DENSITY OF STATES AND CANONICAL SPIN-GLASS BEHAVIOR IN AL-MN(-SI) QUASICRYSTALS' *ABSTRACT* --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">JOURNAL OF THE LESS-COMMON METALS, vol. 163, No. 1, 1st October 1990, LAUSANNE CH pages 9-17; K.H. KUO: 'QUASICRYSTALS IN RAPIDLY SOLIDIFIED ALLOYS OF AL-PT GROUP METALS -1. AN OVERVIEW OF QUASICRYSTALS IN ALUMINIUM-TRANSITION METAL ALLOYS.' see figure 3; table 1 ./.</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1</td> </tr> </table>			Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	X	EP, A, 0356287 (CNRS) 28 February 1990, (cited in the application) see claims 1-4,12 --	1,2, 11-13	X	JOURNAL CANADIEN DE PHYSIQUE, vol. 67, No. 5, May 1989, pages 463 - 467; D.W. LANTHER ET AL.: 'ON THE QUESTION OF STABILITY AND DISORDER IN THE ICOSAHEDRAL ALUMINIUM - TRANSITION METAL ALLOYS' see page 465, column 2, line 28 - page 466, column 1, line 29; table 1 --	1-3	X	PHYSICAL REVIEW, B. CONDENSED MATTER, vol. 37, No. 11, 15 April 1988, NEW YORK US pages 6525 - 6528; C. BERGER ET AL: 'EXPERIMENTAL EVIDENCE FOR THE EXISTENCE OF ENHANCED DENSITY OF STATES AND CANONICAL SPIN-GLASS BEHAVIOR IN AL-MN(-SI) QUASICRYSTALS' *ABSTRACT* --	1	A	JOURNAL OF THE LESS-COMMON METALS, vol. 163, No. 1, 1st October 1990, LAUSANNE CH pages 9-17; K.H. KUO: 'QUASICRYSTALS IN RAPIDLY SOLIDIFIED ALLOYS OF AL-PT GROUP METALS -1. AN OVERVIEW OF QUASICRYSTALS IN ALUMINIUM-TRANSITION METAL ALLOYS.' see figure 3; table 1 ./.	1
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³															
X	EP, A, 0356287 (CNRS) 28 February 1990, (cited in the application) see claims 1-4,12 --	1,2, 11-13															
X	JOURNAL CANADIEN DE PHYSIQUE, vol. 67, No. 5, May 1989, pages 463 - 467; D.W. LANTHER ET AL.: 'ON THE QUESTION OF STABILITY AND DISORDER IN THE ICOSAHEDRAL ALUMINIUM - TRANSITION METAL ALLOYS' see page 465, column 2, line 28 - page 466, column 1, line 29; table 1 --	1-3															
X	PHYSICAL REVIEW, B. CONDENSED MATTER, vol. 37, No. 11, 15 April 1988, NEW YORK US pages 6525 - 6528; C. BERGER ET AL: 'EXPERIMENTAL EVIDENCE FOR THE EXISTENCE OF ENHANCED DENSITY OF STATES AND CANONICAL SPIN-GLASS BEHAVIOR IN AL-MN(-SI) QUASICRYSTALS' *ABSTRACT* --	1															
A	JOURNAL OF THE LESS-COMMON METALS, vol. 163, No. 1, 1st October 1990, LAUSANNE CH pages 9-17; K.H. KUO: 'QUASICRYSTALS IN RAPIDLY SOLIDIFIED ALLOYS OF AL-PT GROUP METALS -1. AN OVERVIEW OF QUASICRYSTALS IN ALUMINIUM-TRANSITION METAL ALLOYS.' see figure 3; table 1 ./.	1															
<div style="display: flex; justify-content: space-between; font-size: 0.8em;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>																	
IV. CERTIFICATION <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of the Actual Completion of the International Search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">3 April 1992 (03.04.92)</div> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of Mailing of this International Search Report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">14 April 1992 (14.04.92)</div> </td> </tr> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> International Searching Authority <div style="text-align: center; font-weight: bold;">European Patent Office</div> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Signature of Authorized Officer </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">3 April 1992 (03.04.92)</div>	Date of Mailing of this International Search Report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">14 April 1992 (14.04.92)</div>	International Searching Authority <div style="text-align: center; font-weight: bold;">European Patent Office</div>	Signature of Authorized Officer											
Date of the Actual Completion of the International Search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">3 April 1992 (03.04.92)</div>	Date of Mailing of this International Search Report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">14 April 1992 (14.04.92)</div>																
International Searching Authority <div style="text-align: center; font-weight: bold;">European Patent Office</div>	Signature of Authorized Officer																

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
A	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS. vol. 7, 1988, LONDON GB, pages 1284 - 1286; L.X. HE: 'DECAGONAL QUASICRYSTALS WITH DIFFERENT PERIODICITIES ALONG THE TENFOLD AXIS IN RAPIDLY SOLIDIFIED AL65CU20M15 (M=MN,FE,CO, OR NI)', see table 1	1
A	PHYSICAL REVIEW LETTERS. vol. 53, No. 20, 12 November 1984, NEW YORK US pages 1951 - 1953; D. SHECHTMAN ET AL: 'METALLIC PHASE WITH LONG-RANGE ORIENTATIONAL ORDER AND NO TRANSLATIONAL SYMETRY' (cited in the application), *ABSTRACT*	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 106, No. 4, 26 January 1987, Columbus, Ohio, US; abstract No. 21950G, T. MASUMOTO: 'FORMATION AND PROPERTIES OF QUASICRYSTALS. & NIPPON KINZOKU GAKKAI KAIHO 1986, 25(2), 99-104' page 211; see abstract	1

FR 9200030
SA 56394

EPO For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 92/00030

Demande Internationale No

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB 5 C22C21/00; C22C21/12; C23C30/00		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	C22C ; C23C	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté		
III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie ⁹	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
X	EP,A,O 356 287 (CNRS) 28 Février 1990 cité dans la demande voir revendications 1-4,12	1,2, 11-13
X	JOURNAL CANADIEN DE PHYSIQUE vol. 67, no. 5, Mai 1989, pages 463 - 467; D.W. LAWTHOR ET AL: 'ON THE QUESTION OF STABILITY AND DISORDER IN THE ICOSAHEDRAL ALUMINIUM - TRANSITION METAL ALLOYS' voir page 465, colonne 2, ligne 28 - page 466, colonne 1, ligne 29; tableau 1	1-3
<p>⁹ Catégories spéciales de documents cités:¹¹</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tout autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
03 AVRIL 1992	14. 04. 92	
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé	
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	GREGG N.R. <i>Widely R-Grze</i>	

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁶		(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDiques SUR LA DEUXIEME FEUILLE)
Catégorie °	Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire des passages pertinents ¹⁷	No. des références visées ¹⁸
X	<p>PHYSICAL REVIEW, B., CONDENSED MATTER. vol. 37, no. 11, 15 Avr11 1988, NEW YORK US pages 6525 - 6528; C. BERGER ET AL: 'EXPERIMENTAL EVIDENCE FOR THE EXISTENCE OF ENHANCED DENSITY OF STATES AND CANONICAL SPIN-GLASS BEHAVIOR IN AL-MN(-SI) QUASICRYSTALS' *RESUME*</p>	1
A	<p>JOURNAL OF THE LESS-COMMON METALS. vol. 163, no. 1, 1 Octobre 1990, LAUSANNE CH pages 9 - 17; K.H. KUO: 'QUASICRYSTALS IN RAPIDLY SOLIDIFIED ALLOYS OF AL-PT GROUP METALS -1. AN OVERVIEW OF QUASICRYSTALS IN ALUMINIUM-TRANSITION METAL ALLOYS.' voir figure 3; tableau 1</p>	1
A	<p>JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS. vol. 7, 1988, LONDON GB pages 1284 - 1286; L.X. HE: 'DECAGONAL QUASICRYSTALS WITH DIFFERENT PERIODICITIES ALONG THE TENFOLD AXIS IN RAPIDLY SOLIDIFIED AL65CU20M15 (M=MN,FE,CO OR NI)' voir tableau 1</p>	1
A	<p>PHYSICAL REVIEW LETTERS. vol. 53, no. 20, 12 Novembre 1984, NEW YORK US pages 1951 - 1953; D. SHECHTMAN ET. AL: 'METALLIC PHASE WITH LONG-RANGE ORIENTATIONAL ORDER AND NO TRANSLATIONAL SYMETRY' cité dans la demande . *RESUME*</p>	1
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 106, no. 4, 26 Janvier 1987, Columbus, Ohio, US; abstract no. 21950G, T. MASUMOTO: 'FORMATION AND PROPERTIES OF QUASICRYSTALS. & NIPPON KINZOKU GAKKAI KAIHO 1986, 25(2), 99-104' page 211 ; voir abrégé</p>	1

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9200030
SA 56394

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 03/04/92.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0356287	28-02-90	FR-A- 2635117	09-02-90
		WO-A- 9001567	22-02-90
		JP-T- 3501392	28-03-91

EPO FORM P472

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

THIS PAGE BLANK (US:TD)